

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Oktober 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/098920 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 21/306**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002511

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. März 2005 (10.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
04007627.5 30. März 2004 (30.03.2004) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter  
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MELLIES, Raimund**  
[DE/DE]; Waldstrasse 63 a, 64807 Dieburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;  
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS SOLUTION FOR REMOVING POST-ETCH RESIDUE

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE LÖSUNG ZUR ENTFERNUNG VON POST-ETCH RESIDUE

(57) Abstract: The invention relates to a novel solution for removing post-etch-residue, having improved properties, and to the use thereof in the production of semi-conductors. The invention also relates to an aqueous solution having a reduced etching rate in relation to metallisations and in relation to surfaces, which must be released from post-etch residues and particles during the production process of semi-conductors.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Lösung zur Entfernung von PostEtch-Residues mit verbesserten Eigenschaften und deren Verwendung in der Halbleiterherstellung. Die Erfindung betrifft insbesondere eine wässrige Lösung mit verringerter Ätzrate gegenüber Metallisierungen und gegenüber Oberflächen, die von Post-Etch-Residues und Partikeln während des Herstellungsprozesses von Halbleitern befreit werden müssen.



**WO 2005/098920 A2**

## Wässrige Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residue

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Lösung zur Entfernung von Post-Etch-Residues mit verbesserten Eigenschaften und deren Verwendung in der Halbleiterherstellung. Die Erfindung betrifft insbesondere eine wässrige Lösung mit verringerter Ätzrate gegenüber Metallisierungen und gegenüber Oberflächen, die von Post-Etch-Residues und Partikeln während des Herstellungsprozesses von Halbleitern befreit werden müssen.

### 10 Stand der Technik:

Back-end-of-line(BEOL)-Metallisierungen (Leiterbahnen) auf Halbleiterbauteilen bestehen im wesentlichen aus einer aufgesputterten Aluminium/Kupfer-Schicht mit einem Kupferanteil von < 0,5 %. BEOL-Metallisierungen für die Aluminiumtechnologie werden photolithographisch erzeugt. Als Dielektrikum dient eine SiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen den einzelnen Metall-Lagen, die in der Senkrechten durch Via-studs (Wolfram oder Aluminium) verbunden sind. Die Strukturen (Leiterbahnen und Vias) werden mittels Reactive-Iron-Etch-Prozess erzeugt. Die BEOL-Metallisierungen werden üblicherweise nach den folgenden Prozessschritten (1) bis (6) erzeugt:

#### Prozessablauf zur Erzeugung von Al/Cu-Leiterbahnen:

1. Ganzflächiges Sputtern folgender Schichten auf einer SiO<sub>2</sub>-Isolierschicht:
  - a. Dünne Ti/TiN Schicht als Diffusionsbarriere
  - b. AlCu Metallisierungsschicht
  - c. Dünne Ti/TiN Schicht als Anti Reflective Coating (ARC)
2. Aufspinnen des Positiv Fotolacks mit anschließendem Belichten und Entwickeln der Strukturen
3. Ätzen: Reactive Ion Etch (RIE) unter Verwendung halogenhaltiger Ätzgase
4. Verbrennen des Fotolacks im Sauerstoff- bzw. H<sub>2</sub>O-Plasma, ggf. mit CF<sub>4</sub>-Zusatz
5. DI-Wasser Sprühprozess (Kalt, heiss)
6. Entfernung der PER mittels Nassprozesse.

Während des 3. Schritts entstehen die sogenannten Post-Etch-Residues, bevorzugt an den Seitenwänden der Alu-Leiterbahnen. Sie verändern sich während der Durchführung des 4. und 5. Schritts in ihrer chemischen Zusammensetzung. Die PERs müssen vor der Durchführung der nachfolgenden Prozessschritte im 6. Schritt vollständig entfernt werden.

5

Als senkrechte elektrische Verbindungen zwischen den Metalllagen dienen Löcher in der  $\text{SiO}_2$ -Isolierschicht (sogenannte Vias), die mit Wolfram oder Aluminium gefüllt sind. Beim Trockenätzen der Vias entstehen ebenfalls Post-Etch-Residues. Diese haben aber auf Grund der verwendeten Ätzgase eine andere chemische Zusammensetzung als beim AlCu-Ätzen.

10

Vor der Weiterverarbeitung müssen, wie bereits gesagt, die PER von den Leiterbahnen als auch aus den Vias vollständig entfernt werden.

15

Die Entfernung der PER erfolgt üblicherweise mittels Nassreinigungsverfahren. Zum Einsatz können hierbei organische Lösungen, die Komplexbildner und Wasser enthalten, kommen. Das derzeit am häufigsten benutzte Produkt EKC<sup>®</sup> 265 enthält die Komponenten Hydroxylamin, Monoethanolamin, Katechol und Wasser.

20

Die mit der Entfernung dieser Polymerreste verbundenen Probleme entstehen durch ihre chemische Beständigkeit gegenüber dem AlCu-Basismaterial. Es gilt, diese Polymere zu entfernen, ohne die AlCu-Schicht anzugreifen. Heute werden diese Polymere mittels Nassreinigungsverfahren (Tauch- oder Sprühverfahren) entfernt. Man unterscheidet dabei zwei Mechanismen:

25

- Die Polymere werden in eine lösliche Form überführt und dann von der Oberfläche durch Auflösen entfernt. Lange Einwirkzeiten bis teilweise ½ Stunde und erhöhte Temperaturen bis ca. 90 °C unterstützen den Auflösungsprozess. Bei diesem Verfahren kommen im wesentlichen organische Lösungsmittel Amine, Ethanolamin, Catechol und Reduktionsmittel wie Hydroxylamin (HDA) zum Einsatz (Patent EP 485 161-A). Diese Verbindungen weisen zwar gute Reinigungswirkungen auf, haben aber den großen Nachteil, giftig zu sein. Hydroxylamin ist außerdem als krebserregend eingestuft. Die Lösungen müssen daher separat entsorgt werden. Bevor die Lösungen mit Wasser abgespült werden können, ist weiterhin ein Zwi-

30

35

schenspülschritt mit einem wasserlöslichen Alkohol, meist Isopropanol, erforderlich. Für die Handhabung dieser Lösungen sind entsprechende Schutzmaßnahmen für Gesundheit und Umweltschutz erforderlich.

- 5
- Es ist weiterhin möglich, die Polymere durch Behandlung mit wässrigen anorganischen Lösungen zu entfernen. Hierbei handelt es sich um verdünnte Lösungen, die Schwefelsäure, Wasserstoffperoxid, Ammoniumfluorid oder Chromphosphorsäure enthalten können (Patent EP 0 068 277). Geringe Mengen von Fluoridverbindungen wie z. B. HF beschleunigen den Ätzprozess, so dass diese Mischungen beim Single Wafer Prozess bevorzugt auf Spinetchern eingesetzt werden.
- 10

Auch andere Säuren wie Salpetersäure (Patent EP 1 139 401 A1) oder Phosphorsäure bzw. Ammoniumhydrogenphosphat (Patent EP 1 0 63 689 A1) können in diesen Lösungen werden verwendet. Bei all diesen Lösungen wird die AlCu-Metallisierung unter dem Polymer leicht unterätzt, so dass diese in einem ersten Schritt mechanisch entfernt werden (Lift Off).

15

Danach findet eine Auflösung der Polymere statt. Dieses Verfahren erlaubt nur ein relativ kleines Prozessfenster zwischen vollständiger Reinigung und Anätzen der AlCu-Metallisierung. Besonders die Reinigung der Vias ist in vielen Fällen unbefriedigend, weil die kurzen Prozesszeiten für eine vollständige Auflösung der Polymere meist nicht ausreichen und das SiO<sub>2</sub> als darunter liegende Schicht von den Lösungen nicht wie beim AlCu unterätzt wird.

20

25

Zur Veranschaulichung zeigt Bild 4 einen Wafer mit AlCu-Leiterzügen und Vias nach dem Reinigen unter ungünstigen Bedingungen mit einer DSP-Lösung (verdünnte Schwefelsäure / Peroxid) bei 45 °C und 5 min. Man sieht deutlich starke Anätzungen der AlCu-Metallisierung sowie einige Polymerreste. Die Vias zeigen außerdem starke Anätzungen der AlCu-Metallisierung im Viaboden.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, preiswerte, einfach herstellbare Lösungen zur Entfernung von Polymerresten bzw. Post-Etch-Residues mit verbesserter Reinigungswirkung zur Verfügung zu stellen, welche gegenüber Metallisierungen, Metalloberflächen oder Leiterbahnen verringerte Ätzraten aufweisen. Insbesondere besteht die Aufgabe darin, Reinigungslösungen

35

mit verringerter Ätzrate gegenüber Oberflächen oder Leitungen bestehend aus

Al, Cu, Al/Cu, Ti, TiN, SiO<sub>2</sub>, W aber auch inert gegenüber Oberflächen bestehend aus Edelstahl zur Verfügung zu stellen.

Erfindung:

5 Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch Zusammensetzungen, die auf wässrigen Lösungen, welche wenigstens eine Hydroxy-Carbonsäure und in Gegenwart von geeigneten Additiven enthalten und sehr effektiv Vias und Leiterbahnen von „side wall residues“ im BEOL-Prozess im Herstellungsprozess von Halbleiterprodukten reinigen.

10 Durch Zusätze, wie Netzmittel und Korrosionsinhibitoren wird eine Anwendung in einem weiten Bereich ermöglicht, bzw. ein breites Prozessfenster bezogen auf die Prozesszeit und die Prozess Temperatur geöffnet. Durch den erfindungsgemäß zugesetzten Korrosionsinhibitor werden während der Anwendung insbesondere die Ätzraten von AlCu und Wolfram stark verringert. Die Graphik in Bild 5 zeigt den Abtrag AlCu in nm in Abhängigkeit von der Einwirkzeit der Lösung bei 60 °C. Bereits bei Zusatz von wenigen ppm eines geeigneten Korrosionsinhibitors, kann sich die Entfernung der Metallisierungsschichten durch Ätzen auf 0 nm reduzieren. Der Abtrag von Wolfram kann ohne weiteres durch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Reinigungslösung auf diese Weise von 160 nm auf 10 nm bei einer Einwirkzeit von 20 min bei 60 °C reduziert werden wie in Bild 6 gezeigt.

15 20 25 Besonders gute Ergebnisse wurden mit Zusammensetzungen erzielt, worin die Zusätze in Mengen enthalten sind, die im folgenden als besonders bevorzugt angegeben sind.

Das erzielbare Ergebnis ist im einzelnen abhängig von den Bedingungen der vorhergehenden Prozessschritte und der daraus resultierenden Zusammensetzung der gebildeten Polymere. Für den Fachmann ist es jedoch ohne weiteres möglich, das optimale Mengenverhältnis der Komponenten der Zusammensetzung durch wenige Versuche im Rahmen der gegebenen Mengenbereiche einzustellen.

30 35 Prozesszeit und Temperatur können bei Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen variabel den Erfordernissen des Reinigungsprozesses angepasst werden, ohne dass die Metallisierungen oder Oberflächen angegriffen werden.

Bei der Anwendung von üblicherweise eingesetzten wässrigen, anorganischen Lösungen wie beispielsweise von DSP bzw. DSP+, wobei ein leichtes Unterätzen der Alu-/Kupfer-Metallisierung bewusst zur Entfernung der PER ausge-  
nutzt wird (Lift-off), besteht die Gefahr, dass durch ein Überätzen die Metall-  
strukturen angegriffen werden. Dieses kann soweit gehen, dass Lochkorrosion  
auftritt. Aus diesem Grund müssen bei diesen bekannten Zusammensetzungen

a) die Einwirkzeiten sehr kurz gehalten werden (ca. 1 Minute, maximal wenige Minuten) und

b) der Reinigungsprozess benötigt aber ein Minimum an Einwirkzeit, um die PER vollständig zu entfernen bzw. aufzulösen.

Dieses enge Prozessfenster zwischen Anätzung und vollständiger Reinigungswirkung wird oft nur erreicht, wenn der vorausgegangene Reactive-Iron-Etch-Prozess entsprechend optimiert worden ist. Besondere Schwierigkeiten gibt es bei der Via-Reinigung, da hier ein Unterätzen des Dielektrikums  $\text{SiO}_2$  nicht möglich ist.

Durch Versuche wurde überraschenderweise nun gefunden, dass diese Nachteile der üblicherweise für diesen Zweck verwendeten Zusammensetzungen durch die Verwendung einer wässrigen Formulierung vermieden werden können, welche mindestens eine Hydroxycarbonsäure, Wasserstoffperoxid und Additive zur Verbesserung der Benetzung der Waferoberfläche und zur Vermeidung von Korrosion enthält.

Besonders vorteilhaft haben sich die verbesserten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Lösungen bei der Entfernung sogenannter „Post-Etch-Residues“ erwiesen. Letztere sind Reaktionsprodukte, die während des Trockenätzens aus den Bestandteilen des Fotolacks, der Ätzgase und dem geätzten Material entstehen. Diese Reaktionsprodukte lagern sich bevorzugt an den Seitenwänden der metallisierten Flächen, insbesondere der Al/Cu-Leiterbahnen und an den Innenseiten der  $\text{SiO}_2$ -Vias an wie in Bild 1 zu erkennen ist. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösungen besteht in der besonders effektiven Reinigung der Vias und der Metall-Leiterbahnen ohne dass die darunter liegende Al/Cu-Metallisierung angegriffen wird.

Die Lösungen sind umweltverträglich, ungiftig und können problemlos neutralisiert und entsorgt werden. Die Zusammensetzungen haben einen niedrigen Dampfdruck, stellen keine Explosionsgefahr dar und erfordern während des Reinigungsvorgangs keine Absaugung.

5 Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen entsprechend der Qualitätsanforderungen in der Halbleiterindustrie in hoher Reinheit aus üblicherweise in der Halbleiterindustrie verwendeten und im Handel erhältlichen hochreinen Substanzen herstellen.

10 Besonders positive Ergebnisse haben sich durch die Verwendung der neuen Lösungen bei der Via-Reinigung ergeben. Bereits nach einer Prozesszeit von 5 Minuten bei 60 °C in einem Spray- und Tankprozessor ist eine vollständige Reinigung der Vias erfolgt, wie in Bild 2 gezeigt werden kann. Ein Zusatz von geeigneten Tensiden zu der Lösung sorgt für eine optimale Benetzung der Waferoberfläche und fördert die Reinigungswirkung. Optimale Ergebnisse  
15 wurden mit Prozesszeiten zwischen 5 und 20 min, bei einer Temperatur im Bereich von 45 bis 75 °C, insbesondere im Bereich von 50 bis 70 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 55 bis 65 °C, erreicht, wie in den Bildern 2 und 3 gezeigt werden kann.

20 Durch die vorliegende Erfindung werden Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt, die in der Anwendung zu wesentlichen Verbesserungen führen. Diese bestehen beispielsweise in einer äußerst geringe Ätzrate auf Metallisierungen, wie beispielsweise auf einer Al-/Cu-Metallisierung oder solchen aus Al, Cu, Ti, W oder gegenüber TiN- oder SiO<sub>2</sub>-Schichten. Hierdurch werden Einwirkzeiten  
25 von bis zu 30 min bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C, vorzugsweise 60 °C, ermöglicht. In Bild 4 wird ein entsprechendes Reinigungsergebnis gezeigt. Die erfindungsgemäße Lösung kann sowohl auf Spraytools und Spinprozessoren als auch auf Tankanlagen erfolgreich eingesetzt werden. Die gereinigten Wafer können direkt mit Reinstwasser gespült und anschließend mit Stickstoff getrocknet werden. Ein Zwischenspülschritt wie bei den organischen Lösungen  
30 (z. B. Isopropanol) entfällt.

Wie bereits oben erwähnt, kann dieses verbesserte Ergebnis anhand der REM-Bilder 1 bis 3 sehr gut veranschaulicht werden. Erfindungsgemäß kann durch  
35 Zusatz von Additiven, wie beispielsweise von Tensid und NMP, die Reinigungswirkung deutlich verbessert werden. Der eingesetzte Korrosionsinhibitor

reduziert dabei zum einen die Ätzrate auf Wolfram zum anderen aber auch von Al/Cu, wie aus den Bildern 4 und 5 zu entnehmen ist.

5 Geeignete, erfindungsgemäße Lösungen für die Entfernung der PER sind bevorzugt wässrige Lösungen die mindestens eine organische Säure ausgewählt aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren und/oder der Di- und Tricarbonsäuren enthalten. Geeignete Hydroxycarbonsäuren sind Glycolsäure, Milchsäure, Hydroxybuttersäure, Glycerolsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure. Geeignete Dicarbonsäuren sind Malonsäure, Bernsteinsäure, 10 Glutarsäure, Maleinsäure. Außer mindestens einer organischen Säure ist in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung mindestens ein Oxidationsmittel enthalten. Als geeignete Oxidationsmittel verschiedene eingesetzt werden, bevorzugt sind jedoch Wasserstoffperoxid und Ammoniumperoxodisulfat, die einzeln oder in Kombination in den Lösungen enthalten sein können.

15 Zusätzlich können in den erfindungsgemäßen Lösungen verschiedenste Additive zur Verbesserung der Reinigungswirkung und zum Schutz der Oberflächen, welche nicht angegriffen werden sollen, enthalten sein. So hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn in den Lösungen Korrosionsinhibitoren enthalten sind. Bevorzugt werden Imidazolinverbindungen als Korrosionsinhibitoren 20 zugesetzt zur Behandlung von Waferoberflächen, die beispielsweise Metallisierungen aus Wolfram und Aluminium besitzen. Geeignete Imidazolinverbindungen sind Benzimidazole (alkylsubstituierte Imidazoline oder 1,2-Dialkylimidazoline), Aminobenzimidazole und 2-Alkyl-benzimidazole. Besonders gute Reinigungsergebnisse werden mit Lösungen erzielt, die Ölsäure- 25 hydroxyethylimidazolin als Korrosionsinhibitor enthalten.

Zur Unterstützung der Reinigungswirkung und zum Schutzes der Waferoberflächen ist es vorteilhaft, wenn der Lösung ein aprotisches polares Lösungsmittel zugesetzt wird. Geeignete aprotische polare Lösungsmittel für 30 diesen Zweck sind N-Methylpyrrolidon (NMP), Ethylenglykol, Propylenglykol, Dimethylsulfoxid (DMSO), (1-Methoxy-2-propyl)-acetat (PGMEA). Diese organischen Lösungsmittel können in der Lösung einzeln oder im Gemisch enthalten sein.

35 Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn in der Reinigungslösung zusätzlich oberflächenaktive Substanzen enthalten sind. Als geeignete ober-



flächenaktive Substanzen haben sich anionische Tenside erwiesen. Besonders geeignete Tenside sind solche ausgewählt aus der Gruppe der aliphatischen Carbonsäuren und/oder aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonsäuren. Geeignete aliphatische Carbonsäuren sind beispielsweise Heptansäure und Octansäure. Als Alkylbenzolsulfonsäuren kann u. a. Dodecylbenzolsulfonsäure eingesetzt werden.

Anionische Tenside können gemeinsam mit nichtionischen Tensid eingesetzt oder durch diese ersetzt werden. Als nichtionische Tenside können solche aus der Gruppe der Alkyloxalkylate und/oder der Alkylphenoxethylate eingesetzt werden. Für diesen Zweck geeignete Alkyloxalkylate sind beispielsweise Fettalkoholalkoxylate. Als Alkylphenoxethylate kann u. a. Octylphenoxethylat zugesetzt werden. Weiterhin sind Sorbitanverbindungen, wie Polyoxyethylen –Sorbitan-Fettsäureester, als Tenside in den erfindungsgemäßen Lösungen geeignet. Hierzu zählen Tenside wie z. B. im Handel unter dem Namen Tween® erhältliche Produkte.

Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Lösungen bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 70 °C wesentlich verbesserte Reinigungsergebnisse zeigen als bisher bekannte Reinigungslösungen.

Überraschenderweise ist es mit den erfindungsgemäßen Lösungen möglich, in einer Reinigungszeit (Strippzeit) von einer Minute bis 60 Minuten wesentlich verbesserte Reinigungsergebnisse zu erzielen als mit bisher bekannten Zusammensetzungen. Vorteilhafter Weise können während des Reinigungsvorgangs die PER vollständig entfernt werden, wobei jedoch weder die metallisierten Leiterbahnen noch andere Oberflächen, wie z. B. aus TiN, oder SiO<sub>2</sub>, erkennbar angegriffen werden.

Erfindungsgemäße Reinigungslösungen mit verbesserten Reinigungswirkungen können daher Zusammensetzungen aufweisen, wie in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 1:

5		1	2	3	4	5	6	7	8
	Organische Säure	x	x	x	X	x	x	x	x
	Oxidationsmittel	x	x	x	X	x	x	x	x
10	Lösungsmittel		x		X			x	x
	Tensid			x	X		x	x	
15	Korrosionsinhibitor					x	x	x	x

Die erfindungsgemäßen wässrigen Reinigungslösungen können die einzelnen Komponenten wie folgt enthalten:

- 20    - organischen Säure aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren und/oder Di- und Tricarbonsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 %
- Oxidationsmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 %
- 25    - Korrosionsinhibitoren z. B. aus der Gruppe der Imidazolinverbindungen für Wolfram und Aluminium in einer Menge von 1 ppm bis 1 %
- aprotisches polares Lösungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 %
- 30    - anionisches Tensid aus der Gruppe der aliphatischen Carbonsäuren und der Alkylbenzolsulfonsäuren in einer Menge von 1 ppm bis 1 %
- und / oder
- 35    - nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkyloxalkylate, Alkylphenoloxethylate und Sorbitanverbindungen in einer Menge von 1 ppm bis 1 %

In geeigneten Reinigungslösungen mit verbesserten Eigenschaften können die Komponenten daher in den folgenden Mengen enthalten sein:

- |   |   |
|---|---|
| 5 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Di-, Tri- oder Hydroxycarbonsäure 0,1 bis 30 %</li> <li>• Wasserstoffperoxid 0,1 bis 30 %</li> <li>• N-Methyl-pyrrolidon und/oder DMSO 0,1 bis 10 %</li> <li>• Korrosionsinhibitor 1 ppm bis 1%</li> <li>• Anionisches oder nichtionisches Tensid 1 ppm bis 1 %</li> </ul> |
|---|---|

10 Besonders gute Reinigungsergebnisse können erzielt werden mit Zusammensetzungen, die aus folgenden Komponenten bestehen:

- |    |  |
|----|--|
| 15 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Säure (Citronensäure, Maleinsäure, Weinsäure) 5 (+/- 2) %</li> <li>• Wasserstoffperoxid 2 (+/- 0,5) %</li> <li>• Lösungsmittel (NMP, DMSO, PGMEA) 1 (+/- 0,5) %</li> <li>• Korrosionsinhibitor (Oleic hydroxyethyl imidazoline) 100 bis 1000 ppm</li> <li>• Netzmittel 100 bis 1000 ppm<br/>(Önansäure, Triton X100, Tween 20, Dodecylbenzolsulfonsäure, Plurafac 120)</li> </ul> |
|----|--|

20 Besonders geeignet sind Lösungen, in denen beispielsweise die genannten Komponenten in den folgenden Mengen enthalten sind:

- |    |  |
|----|--|
| 25 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Citronensäure 0,1 bis 30 %</li> <li>• Wasserstoffperoxid 0,1 bis 10 %</li> <li>• N-Methyl-pyrrolidon NMP 0,1 bis 10 %</li> <li>• Korrosionsinhibitor 1 bis 1000 ppm</li> <li>• Netzmittel 1 bis 1000 ppm</li> </ul> |
|----|--|

30 Ganz besonders günstige Eigenschaften zeigen in diesem Zusammenhang Zusammensetzungen, in denen die folgenden Komponenten in den gegebenen Mengen enthalten sind:

- |    |  |
|----|--|
| 35 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Citronensäure 5 (+/- 2) %</li> <li>• Wasserstoffperoxid 2 (+/- 1) %</li> <li>• N-Methyl-pyrrolidon NMP 1 (+/- 0,5 %)</li> </ul> |
|----|--|

- Korrosionsinhibitor  
(Oleic hydroxyethyl imidazoline) 50 bis 1000 ppm
- Netzmittel 100 bis 1000 ppm

5 Besonders bei der schwierigen Via-Reinigung haben sich die oben genannten Mischungen als sehr effektiv erwiesen, siehe Bild 2.

10 Durch die Behandlung der Waferoberflächen mit den erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen werden nicht nur die PER von den Oberflächen entfernt sondern die Oberflächen werden gleichzeitig auch von anhaftenden störenden Partikeln befreit. Dieses hat den Vorteil, dass im Anschluss an die Entfernung der PER aufwendige Reinigungsschritte entfallen können.

15 Vorteilhafter Weise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen um stabile Zusammensetzungen, die auch nach längerer Lagerzeit keine Zersetzung zeigen. Wie oben bereits erwähnt, sind die Zusammensetzung umweltverträglich und können einfach entsorgt werden. Sie sind auf Sprühanlagen ebenso einsetzbar wie in Tankprozessoren. Falls erwünscht können sie auch recycelt werden.

20 Bei allen Prozentangaben der vorliegenden Beschreibung handelt es sich um Gewichtsprozent, die sich auf die Gesamtmenge der Lösungen beziehen. Es versteht sich hierbei von selbst, dass sich in einer Zusammensetzung die Menge der zugesetzten Komponenten zu 100% aufaddieren.

25

30

35

## Beispiele

Zum besseren Verständnis und zur Verdeutlichung der Erfindung werden im folgenden Beispiele auch in Form von Abbildungen, die das Reinigungsergebnis zeigen, wiedergegeben. Die verwendeten Zusammensetzungen liegen im Rahmen des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung. Die Beispiele dienen somit auch zur Veranschaulichung der Erfindung. Aufgrund der allgemeinen Gültigkeit des beschriebenen Erfindungsprinzips sind die Beispiele jedoch nicht geeignet, den Schutzbereich der vorliegenden Anmeldung nur auf diese zu reduzieren.

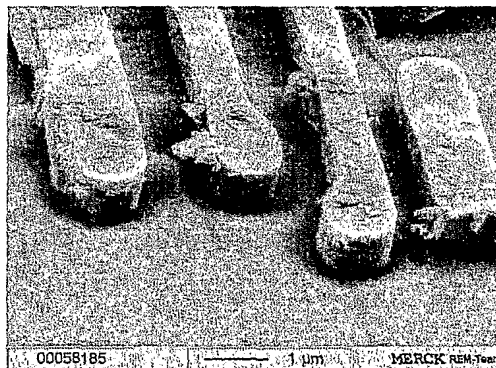
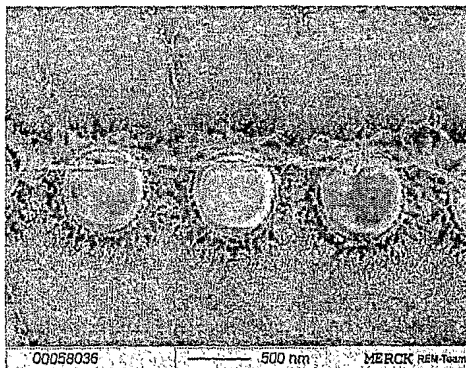
Die in den Beispielen gegebenen Temperaturen gelten immer in °C.

### Beispiel 1

Referenz (post ash residue) vor Reinigung

Vias

AlCu Lines



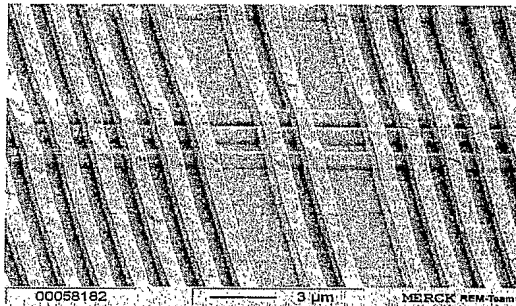
Die Reinigung erfolgt mit einer wässrigen Reinigungslösung, worin folgende Komponenten enthalten sind:

- |                      |          |
|----------------------|----------|
| • Citronensäure      | 5 %      |
| • Wasserstoffperoxid | 2 %      |
| • NMP                | 1 %      |
| • Tween 20           | 1000 ppm |

Prozessparameter auf Semitool SAT Spraytool:

Step	Name	Zeit	RPM	Temp.		DRAIN
1	Polymer-Removal	5 min	50 U/min	60 °C		Tank
2	Purge	10 sek	50 U/min		N2	Tank
3	DI-Rinse1	5 min	50 U/min	RT	H2O	Drain
4	DI-Rinse2	2 min	300 U/min	RT		
4	Purge	10 sek	300 U/min		N2	Drain
5	Dry-1	2 min	750 U/min	hot	N2	
6	Dry-2	8 min	300 U/min	hot	N2	

AlCu Lines



Via



## Beispiel 2

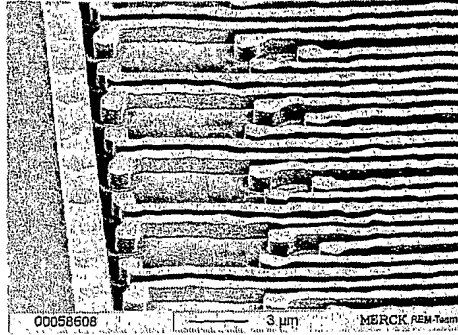
Die Reinigung erfolgt mit einer wässrigen Reinigungslösung, worin folgende Komponenten enthalten sind:

- Citronensäure 5 %
- Wasserstoffperoxid 2 %
- Oleic hydroxyethyl imidazoline 1000 ppm

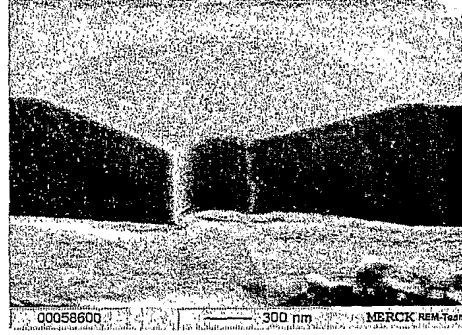
Prozessparameter auf Arias Wet Bench

STEP	NAME	ZEIT	Temp		Drain
1	Polymer-Removal	20 min	60 °C		
2	DI-Rinse1	10 min	RT	H2O	
3	Dry-1	2 min	hot	N2	
4	Dry-2	8 min	hot	N2	

AlCu Lines



Via



### Beispiel 3

Vergleich mit einem kommerziell erhältlichen organischen Polymer Remover

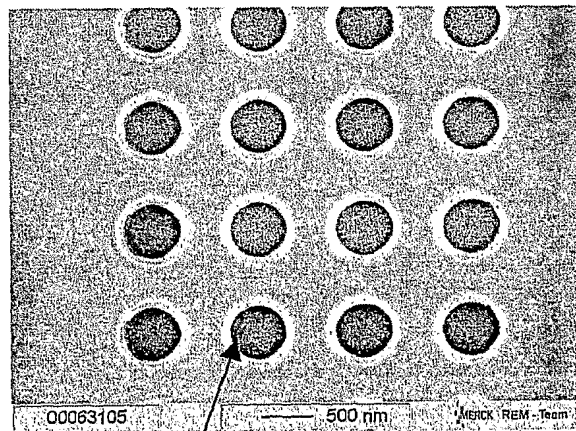
1. Polymer Remover (enthält Hydroxylamin, Catechol, Monoethanolamin)

75 °C, 20 min (Becherglas)

2. IPA RT, 3 min

3. DI-Wasser RT, 5 min

4. N<sub>2</sub> Trockenblasen



Anätzungen der AlCu-Metallisierung

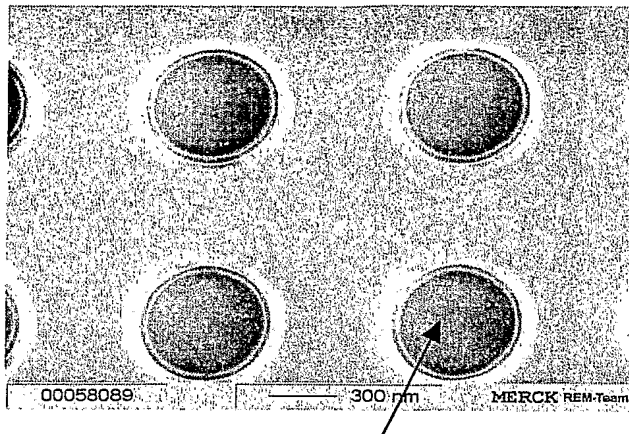
1. Citronensäure 5 % / Peroxid 2 % / NMP 1 % / Tween 20 1000 ppm

60 °C, 20 min (Becherglas)

2. DI-Wasser 10 min

3. N<sub>2</sub> Trockenblasen

5



10 Keine Anätzungen der AlCu-Metallisierung

Bilderläuterungen:

15 Bild 5: Darstellung des Massenabtrags einer gesputterten Al/Cu-Schicht in Abhängigkeit der Einwirkzeit. Die verwendete Lösung bestand aus einer wäßrigen Lösung von 5% Citronensäure, 2% Peroxid, 1% NMP. Die dunkle Kurve zeigt den Abtrag ohne Korrosionsinhibitor. Die helle Linie zeigt den Abtrag bei Zusatz eines Korrosionsinhibitors.

20

Bild 6: Darstellung des Massenabtrags einer CVO –abgeschiedenen Wolframschicht in Abhängigkeit der Einwirkzeit. Die verwendete Lösung (siehe Bild 5).

25

Bild 13: Darstellung der Ätzrate (Abtrag/Zeit) verschiedener Beschichtung, mit/ohne Zusatz eines Korrosionsinhibitors in der Lösung (siehe Bild 5).

30

35



## PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Wässrige Lösung zur Post-Etch-Residue-Entfernung mit verringerter Ätzrate, enthaltend eine organische Säure aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren, und/oder der Gruppe der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, in Gegenwart eines Oxidationsmittels, sowie gegebenenfalls Additive zur Verbesserung der Reinigungswirkung und Inertisierung gegenüber Al, Cu, Ti, W, Al/Cu, TiN und SiO<sub>2</sub>-Oberflächen.
- 10 2. Wässrige Lösung gemäß Anspruch 1, enthaltend Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus der Gruppe der Imidazolinverbindungen.
- 15 3. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 und 2 enthaltend eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe Benzimidazole, Aminobenzimidazole und 2-Alkyl-benzimidazole einschließlich alkylsubstituierter Imidazoline und 1,2-Dialkylimidazoline und Ölsäurehydroxyethylimidazolin als Korrosionsinhibitoren.
- 20 4. Wässrige Lösung gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel.
- 25 5. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 und 4, enthaltend mindestens ein aprotisches polares Lösungsmittel aus der Gruppe N-Methylpyrrolidon (NMP), Ethylenglykol, Propylenglykol, Dimethylsulfoxid (DMSO) und (1-Methoxy-2-propyl)-acetat (PGMEA).
- 30 6. Wässrige Lösung gemäß Anspruch 1, enthaltend mindestens eine oberflächenaktive Substanz.
- 35 7. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 und 6, enthaltend mindestens ein anionisches Tensid und/oder ein nicht-ionisches Tensid als oberflächenaktive Substanz.
8. Wässrige Lösung gemäß Anspruch 7, enthaltend mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe der aliphatischen Carbonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder mindestens ein nicht-ionisches Tensid aus der Gruppe der Alkoxalkylate und der Alkylphenoloxethylate.

- 5 9. Wässrige Lösung gemäß der Anspruch 8 enthaltend mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe Heptansäure, Octansäure und Dodecylbenzolsulfonsäure und/oder mindestens ein nicht-ionisches Tensid aus der Gruppe Fettalkoholalkoxylat, Octylphenoloxethylat, Polyoxyethylen – Sorbitan-Fettsäureester (Tween®).
- 10 10. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend mindestens eine organische Säure aus der Gruppe Glycolsäure, Milchsäure, Hydroxybuttersäure, Glycerolsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Maleinsäure.
- 10 11. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 9, enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel aus der Gruppe Wasserstoffperoxid und Ammoniumperoxodisulfat.
- 15 12. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend eine organische Säure aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren, und/oder der Gruppe der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren in einer Menge von 0,1 bis 30 % bezogen auf das Gesamtgewicht.
- 20 13. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend ein Oxidationsmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 % bezogen auf das Gesamtgewicht.
- 25 14. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend mindestens einen Korrosionsinhibitor in einer Menge von 1 ppm bis 1 % bezogen auf das Gesamtgewicht.
- 30 15. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend mindestens aprotisches polares Lösungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 % bezogen auf das Gesamtgewicht.
- 30 16. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend mindestens aprotisches polares Lösungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 % bezogen auf das Gesamtgewicht.
- 35 17. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend mindestens ein anionisches Tensid in einer Menge von 1 ppm bis 1 % bezogen auf das

Gewicht und/oder mindestens ein nicht-ionisches Tensid in einer Menge von 1 ppm bis 1 % bezogen auf das Gewicht.

- 5 18. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend mindestens ein Netzmittel aus der Gruppe Önanthensäure, Triton<sup>®</sup> X100, Tween<sup>®</sup> 20, Dodecylbenzolsulfonsäure und Plurafac<sup>®</sup> 120 in einer Menge von 100 bis 1000 ppm.
- 10 19. Wässrige Lösung gemäß der Ansprüche 1 bis 11, enthaltend Citronensäure, Wasserstoffperoxid, N-Methyl-pyrrolidon (NMP), sowie gegebenenfalls Additive.
- 15 20. Lösung gemäß Anspruch 19, enthaltend Citronensäure in einer Menge von 0,1 bis 30 %, Wasserstoffperoxid in einer Menge von 0,1 bis 10 % und N-Methyl-pyrrolidon in einer Menge von 0,1 bis 10 %.
- 20 21. Lösung gemäß der Ansprüche 19 – 20, enthalten einen Korrosionsinhibitor in einer Menge von 1 ppm bis 1%, sowie ein Netzmittel in einer Menge von 1 ppm bis 1 %.
- 25 22. Verwendung einer wässrigen Lösung gemäß der Ansprüche 1 – 21 zur Herstellung von Halbleitern auf Spraytools oder Tankanlagen.
- 30
- 35

Bild 1: Vergleich: Vias vor PER Reinigung

5

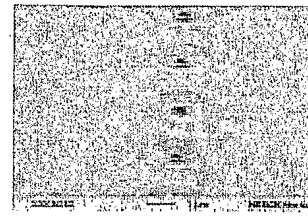
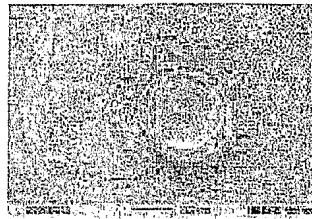
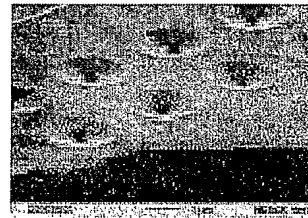
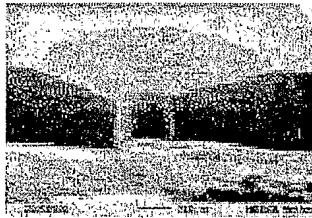


Bild 2: Tankanlage, Vias nach 5 min Reinigung

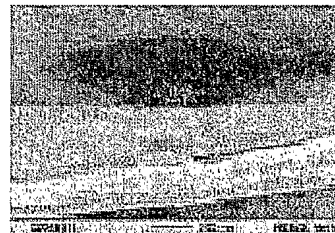
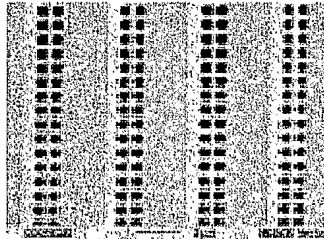
10



15

Bild 3: Spraytool (Semitool SAT), Vias nach 20 min Reinigung

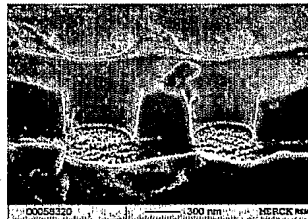
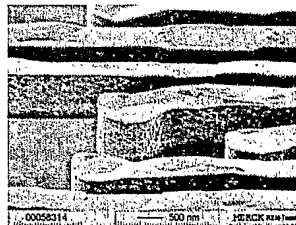
20



25

Bild 4: Spraytool (Semitool SAT), Al/Cu 5 min, 45 °C mit DSP

30



35

Bild 5:

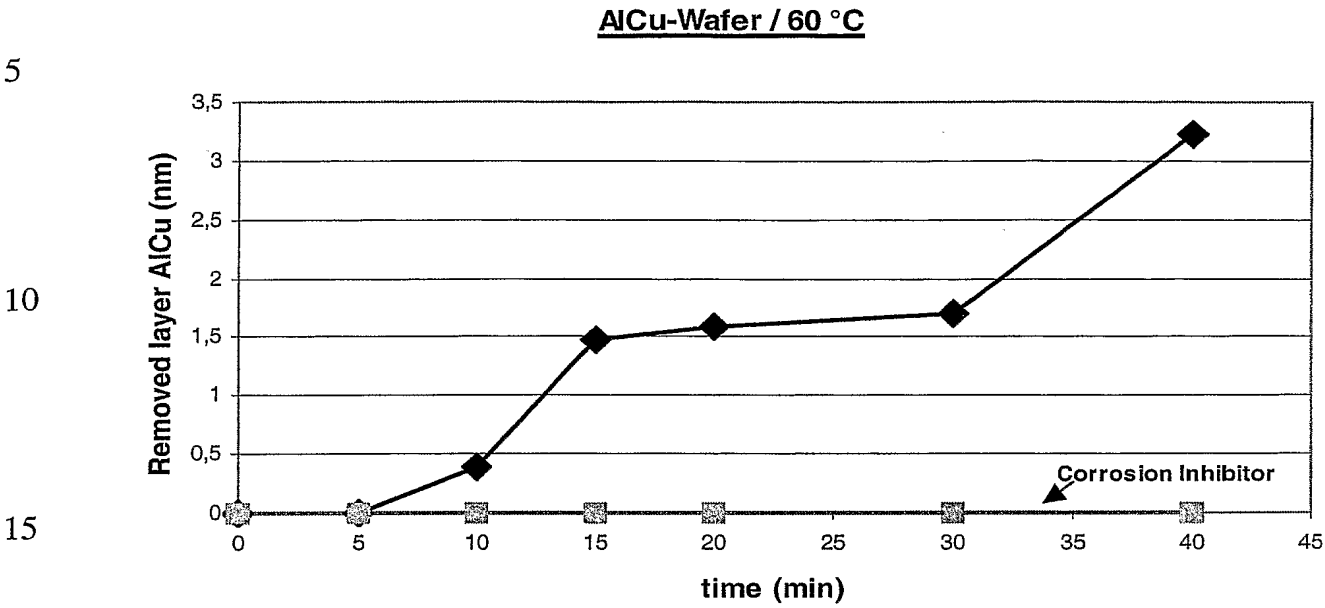


Bild 6:

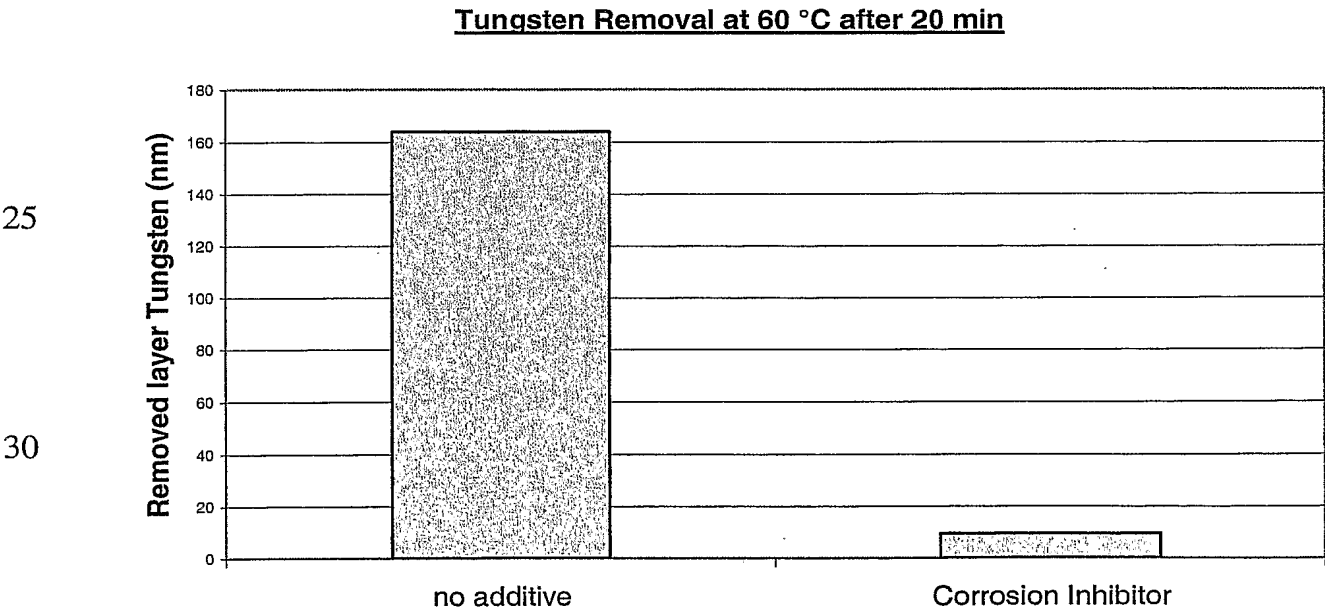


Bild 7: Nach 20 min Reinigung bei 60 °C mit Weinsäure 5 % / NMP 1 % /  
Önanthsäure 1000 ppm

5

10

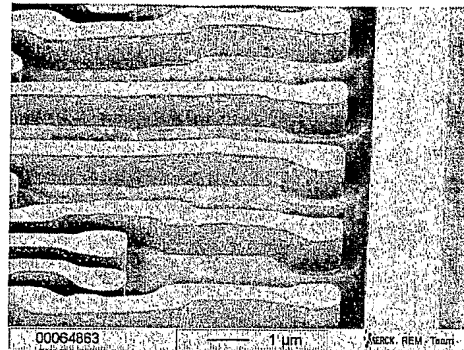
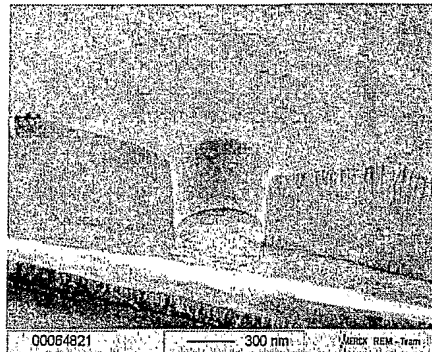


Bild 8: Nach 20 min Reinigung bei 60 °C mit Weinsäure 5 % / DMSO 1 % /  
Önanthsäure 1000 ppm

15

20

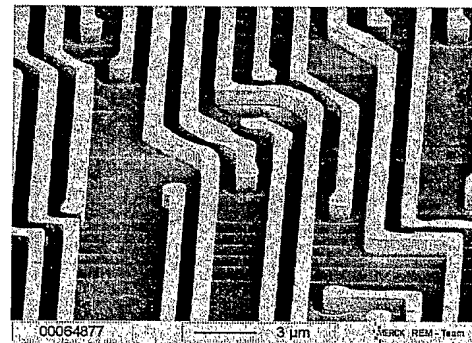
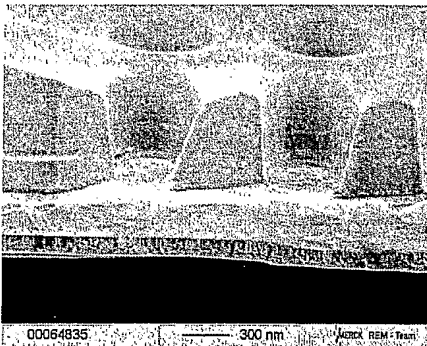
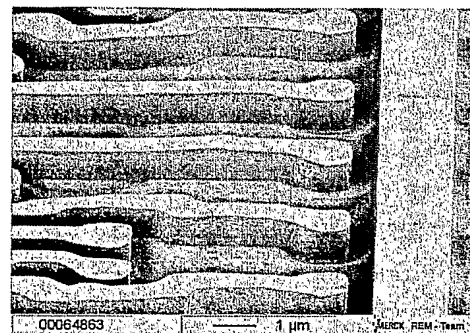
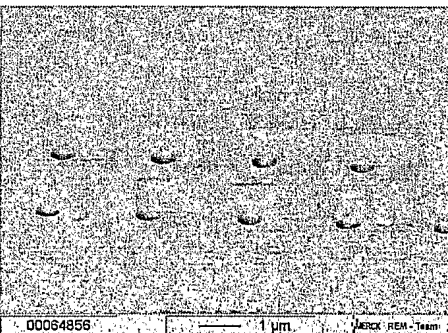


Bild 9: Nach 20 min Reinigung bei 60 °C mit Weinsäure 5 % / PGMEA 1 % /  
Önanthsäure 1000 ppm

25

30



35

Bild 10: Nach 20 min Reinigung bei 60 °C mit Maleinsäure 5 % / NMP 1 % / Önanthsäure 1000 ppm

5

10

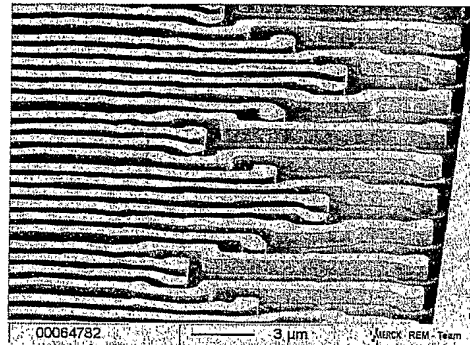
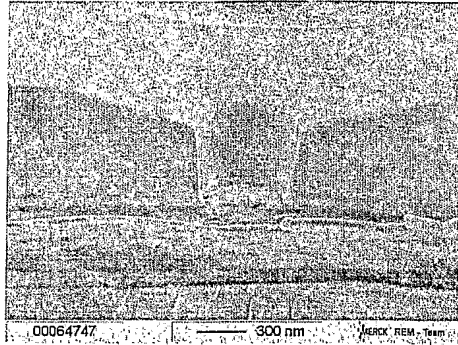


Bild 11: Nach 20 min Reinigung bei 60 °C mit Maleinsäure 5 % / DMSO 1 % / Önanthsäure 1000 ppm

15

20

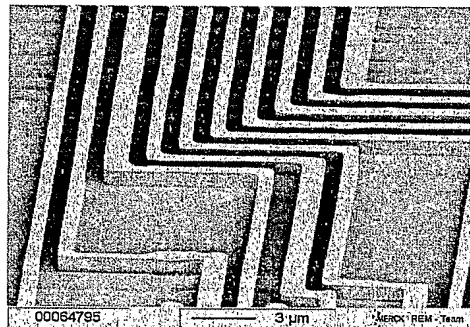
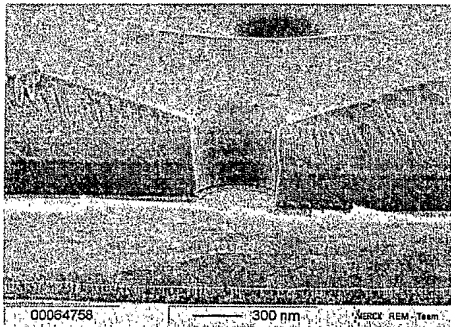
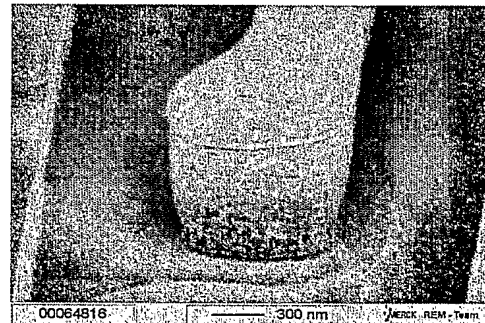
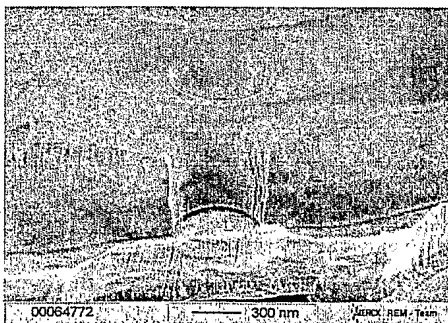


Bild 12: Nach 20 min Reinigung bei 60 °C mit Maleinsäure 5 % / PGMEA 1 % / Önanthsäure 1000 ppm

25

30



35

Bild 13:

Influence Corrosion Inhibitor